

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003247076 A**

(43) Date of publication of application: **05.09.03**

(51) Int. Cl. **C23C 18/18**
C23C 18/52

(21) Application number: **2002044719**

(22) Date of filing: **21.02.02**

(71) Applicant: **C UYEMURA & CO LTD**

(72) Inventor: **SAIJO YOSHIJI**
TANABE KATSUHISA

**(54) METHOD FOR DEPOSITING ELECTROLESS
PLATING FILM, AND PLATED ARTICLE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for depositing an electroless plating film by which a film with excellent adhesion can be deposited onto the surface of a material to be plated without performing etching.

SOLUTION: When depositing the electroless plating film by immersion in an electroless plating solution onto the

material to be plated on which a catalyst layer is formed, the material to be plated is immersed in a pretreating liquid containing a nitrate ion, a zinc ion, an indium ion and an amine borane complex to undergo formation of a substrate treatment layer for electroless plating, then immersed in a treating liquid containing water-soluble metallic salt, and successively immersed in the above electroless plating solution to undergo deposition of the electroless plating film.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-247076

(P2003-247076A)

(43)公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 18/18		C 2 3 C 18/18	4 K 0 2 2
18/52		18/52	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-44719(P2002-44719)

(22)出願日 平成14年2月21日(2002.2.21)

(71)出願人 000189327

上村工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

(72)発明者 西條 義司

大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 田邊 克久

大阪府枚方市出口一丁目5番1号 上村工業株式会社中央研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解めっき被膜の形成方法及びめっき処理品

(57)【要約】

【課題】 エッチング処理を行わなくとも密着性に優れた被膜を被めっき物表面上に形成することができる無電解めっき被膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 触媒層が形成された被めっき物上に無電解めっき液に浸漬して無電解めっき被膜を形成するにあたり、硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液中に浸漬して無電解めっき用下地処理層を形成した後、水溶性金属塩を含有してなる処理液に浸漬し、続いて、前記無電解めっき液に浸漬して無電解めっき被膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒層が形成された被めっき物上に硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液を用いて無電解めっき用下地処理層を形成した後、水溶性金属塩を含有する処理液を用いて処理し、続いて、無電解めっき液を用いて無電解めっき被膜を形成することを特徴とする無電解めっき被膜の形成方法。

【請求項2】 前記プレ処理液によるプレ処理後に加熱処理した後、水溶性金属塩を含有する処理液を用いて処理することを特徴とする請求項1記載の無電解めっき被膜の形成方法。

【請求項3】 被めっき物上に無電解めっき用下地処理層、無電解めっき層の順に積層されためっき処理品であって、上記無電解めっき用下地処理層が、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層であることを特徴とするめっき処理品。

【請求項4】 被めっき物上に無電解めっき用下地処理層、無電解めっき層の順に積層されためっき処理品であって、上記無電解めっき用下地処理層が、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を加熱処理したものであることを特徴とするめっき処理品。

【請求項5】 前記亜鉛含有水酸化インジウムめっき層が、無電解めっき法で作製されたことを特徴とする請求項3又は4記載のめっき処理品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被めっき物上に密着性に優れた被膜を形成できる無電解めっき方法及び被めっき物上に無電解めっき用下地処理層を有し、被めっき物との密着性に優れた無電解めっき層が形成されためっき処理品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来から、ガラス基材や樹脂基材等の非導電性基材などの被めっき物上に無電解めっき被膜を形成する場合、高い密着性を有する被膜を得るために、ガラス基材ではクロムスパッタ及びフッ酸によるエッチングを行った後、一方、樹脂基材ではアルカリ溶液によるエッチングを行った後、基材表面に触媒層を形成し、続いて、無電解めっきを行って被膜を形成していた。

【0003】しかしながら、上記従来法では、有害物質を使用したスパッタやエッチング処理を必要とするため、安全面で問題があるだけでなく、それを含んだ廃液が多量に発生し、環境面においても問題がある。

【0004】更に、様々な分野において、被めっき物上に無電解めっき被膜を形成することで、導電性、防錆性、耐磨耗性、装飾性、電気めっきの下地などの各種機能を付与されためっき処理品が開発されているが、上記エッチング処理等を行っているにもかかわらず、被膜の

被めっき物に対する密着性が依然として不十分であり、無電解めっき被膜が形成された物品の信頼性も十分ではなかった。そのため、より密着性に優れた被膜を形成できる無電解めっき被膜の形成方法及びより密着性に優れた無電解めっき被膜が形成されためっき処理品の開発が望まれていた。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、エッチング処理を行わなくとも密着性に優れた被膜を被めっき物上に形成することができる無電解めっき被膜の形成方法、及び密着性に優れた無電解めっき被膜が形成されたより信頼性のあるめっき処理品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、被めっき物上に無電解めっきを施す前に、硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液で処理して無電解めっき用下地処理層を形成することで、エッチング処理等を施さなくとも、密着性に優れた無電解めっき被膜を形成し得ることを見出した。

【0007】また、被めっき物上に無電解めっき被膜を形成するための下地処理層として、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を用いることで、密着性に優れた無電解めっき被膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、下記無電解めっき被膜の形成方法及びめっき処理品を提供する。

請求項1：触媒層が形成された被めっき物上に硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液を用いて無電解めっき用下地処理層を形成した後、水溶性金属塩を含有する処理液を用いて処理し、続いて、無電解めっき液を用いて無電解めっき被膜を形成することを特徴とする無電解めっき被膜の形成方法。

請求項2：前記プレ処理液によるプレ処理後に加熱処理した後、水溶性金属塩を含有する処理液を用いて処理することを特徴とする請求項1記載の無電解めっき被膜の形成方法。

請求項3：被めっき物上に無電解めっき用下地処理層、無電解めっき層の順に積層されためっき処理品であって、上記無電解めっき用下地処理層が、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層であることを特徴とするめっき処理品。

請求項4：被めっき物上に無電解めっき用下地処理層、無電解めっき層の順に積層されためっき処理品であって、上記無電解めっき用下地処理層が、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を加熱処理したものであることを特徴とするめっき処理品。

請求項5：前記亜鉛含有水酸化インジウムめっき層が、

無電解めっき法で作製されたことを特徴とする請求項3又は4記載のめっき処理品。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明の被めっき物としては、該被めっき物の表面全体に無電解めっき被膜が形成されるもの、及び該被めっき物表面の一部に無電解めっき被膜が形成されるものが採用できる。上記被めっき物の形状は特に制限はなく、板状、シート状、粉体等が挙げられる。また、上記被めっき物の材質は、特に制限はないが、ガラスなどのセラミック、プラスチックなどの樹脂、ITOなどの酸化物等、通常無電解めっき被膜との密着性が悪い材質である場合に本発明の効果は顕著となり、他に金属であってもよい。以下、上記被めっき物としてその表面全体に無電解めっき被膜が形成されるものを採用した場合を例として本発明を説明するが、これに制限されるものではない。

【0010】これら被めっき物は、公知の脱脂剤、有機溶剤等で洗浄し、次いで界面活性剤やシランカップリング剤等の公知の表面調整剤を用いて表面に電荷を付与した後、触媒付与処理を行う。

【0011】上記被めっき物上への触媒の付与方法については、センシタイジングーアクチベータリング法、アルカリキャタリスト法、キャタライジングーアクセレーティング法等の水溶液による付与方法、有機金属錯体を付与した後に熱分解を施す方法、スパッタリング法等の乾式法等を使用することができる。

【0012】この場合、センシタイザーとしては、塩化錫（塩化第1錫）等の水溶性第1錫塩1～50g/L、特に5～30g/L、塩酸等の酸5～100ml/L、特に20～60ml/Lを含有し、pH1～5、特に1.5～3に調整された溶液を用いることが好ましい。

【0013】また、アクチベーターとしては、塩化パラジウム等の水溶性パラジウム塩0.01～1g/L、特に0.02～0.5g/L、塩酸等の酸0.01～1ml/L、特に0.02～0.5ml/Lを含有し、pH1～5、特に1.5～3に調整された溶液を用いることが好ましい。

【0014】一方、キャタリストとしては、塩化錫（塩化第1錫）等の水溶性第1錫塩10～100g/L、特に20～50g/L、塩化パラジウム等の水溶性パラジウム塩0.01～1g/L、特に100～500mg/Lを含有し、pH1～5、特に1.5～3に調整された溶液であることが好ましい。また、アクセレーターとしては、公知のものが用いられる。

【0015】処理条件としては、公知の条件が採用されるが、センシタイジングーアクチベータリング法では、それぞれ25℃で1分間の浸漬処理を2回繰り返す処理、キャタライジングーアクセレーティング法では、キャタリスト溶液に25℃で10分間浸漬した後、アクセレーター溶液に25℃で3分間浸漬することが好ま

しい。

【0016】とりわけ、Sn、Ag、Pdを有する触媒層を形成することが好ましく、水溶液を用いたセンシタイジングー銀活性ーパラジウム活性による付与方法がその工程や水溶液、処理の条件を制御することにより容易に適用できる。

【0017】上記センシタイジング溶液としては、例えば、SnCl₂、SnSO₄等の2価の錫塩を塩酸、硫酸等の酸溶液に溶解した、2価の錫イオンを1～50g/L含有し、pH0.1～1.5程度の酸性溶液を使用し、該溶液に上記被めっき物を10～60℃で10秒～5分間浸漬処理し、次いで、銀イオンを含有する活性化剤としては、例えば、銀イオンが0.0001～0.5mol/Lであるものを用い、pHは5～11とし、液温を15～60℃として、上記被めっき物を10秒～5分間浸漬処理すればよい。

【0018】パラジウムを含有する活性化剤としては、PdCl₂、PdSO₄等の2価のパラジウム塩を塩酸、硫酸等の酸溶液に溶解し、2価のPdイオンを0.01～1g/L含有し、pHが1～3である溶液を使用し、10～60℃で1秒～5分間浸漬処理することが好ましい。長時間浸漬しすぎると、Pd核が凝集し、塊粒化が生じるおそれがある。

【0019】本発明においては、このように被めっき物表面上にSn、Ag、Pdを、Sn:Ag:Pd=(1～10):(1～10):(1～10)の重量割合で付与することが推奨され、特に水溶液による付与方法の場合、微細な触媒核を高密度で得ることを考慮すると、好ましくはSn:Ag:Pd=(1～5):(1～5):(1～5)、更に好ましくはSn:Ag:Pd=(1～4):(1～3):(1～2)の範囲とし、かつ、Sn≧Ag≧Pdとすることが望ましい。

【0020】また、センシタイジング処理とAg活性化処理によりSn:Ag=3:2程度に付与させることにより、微細な触媒核を高密度に付与させることができる。更に、その後に付与させるPdの割合としても、特に、AgよりもPdの割合が少ない方が好ましく、Ag:Pd=2:1程度とすることがよく、この比率よりもPdが多いと粒子径が大きくなる可能性が高くなる。なお、Pdが少なすぎると無電解めっきの触媒としての機能が低下する。即ち、Sn:Ag:Pd=3:2:1付近が微細な触媒核を高密度で得るための最適条件である。

【0021】ここで、上述のような最適条件とするには、センシタイジングー銀活性ーパラジウム活性を1つの工程として、複数回繰り返すことが好ましく、これによって微細な触媒核を高密度に付与することができる。

【0022】この理由については定かではないが、まずセンシタイジングー銀活性ーパラジウム活性を1回行うことにより、非常に微細な触媒核が形成され、上記工程

を繰り返すことによって、最初に付与された触媒核を中心に高密度に触媒核が形成されるためであると考えられる。

【0023】このため、ガラスや樹脂といった通常触媒粒子が付着しにくい材質である被めっき物上にも、多くの触媒粒子を付着でき、後続のプレ処理による下地処理層形成を確実に行うことができる。

【0024】なお、センシタイジングーパラジウム活性法、センシタイジングー銀活性法を用いる場合においても、上記と同様のことがいえる。

【0025】Sn, Ag, Pdを上記範囲とすることにより、触媒核粒子を1500核/ μm^2 以上、好ましくは2000核/ μm^2 以上、更に好ましくは2500核/ μm^2 以上、特に3000核/ μm^2 以上の核密度とすることができる。

【0026】この場合、高密度Pd核分散層は、平均表面粗さが0.5nm以下、特に0.3nm以下とすることができ、また、触媒核粒子径は2nm以下、好ましくは1.5nm以下、更に好ましくは1nm以下とすることができ、高密度で緻密な層を形成し得る。このような高密度Pd核分散層を、無電解めっき用下地処理層の触媒層として利用する場合には、触媒核の粒子径を0.03nm以上とすることが好ましい。

【0027】なお、上記核密度、平均粗さ、平均粒子径は、AFM（原子間力顕微鏡）観察により測定でき、Sn, Ag, Pdの重量割合は、ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）にて分析できる。

【0028】本発明においては、このように被めっき物上に、触媒層を形成した後、後述するようなプレ処理液を用いる等して、当該触媒層上に亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を無電解めっき用下地処理層として形成し、その後水溶性金属塩を含有してなる処理液を用いて処理し、続いて、無電解めっき液を用いて無電解めっき被膜を形成するものである。

【0029】この亜鉛含有水酸化インジウムめっき層では、層中の全てのインジウムが水酸化インジウムとして存在していなくてもよく、一部のインジウムは金属、酸化物やその他の化合物、亜鉛との合金などとして存在してもよい。また、水酸化インジウムも水酸化インジウムのみで構成されたものに限らず、水酸化インジウムと他の化合物が結合したものでもよい。一方、亜鉛は、亜鉛元素を含有していればよいことを意味しており、金属、水酸化物や酸化物又はその他の化合物、インジウムとの合金として含有されていてもよい。これらは、無電解めっき用下地処理層をX線回折法やX線光電子分光法（XPS）などによって測定することでわかる。ここで、本発明においては、無電解めっき用下地処理層となる水酸化インジウムめっき層中に、亜鉛が含有されていることが重要である。亜鉛が存在しない場合には、無電解めっき被膜の形成時に、被膜の析出速度が遅くなり、

また、形成された無電解めっき被膜の密着性が悪くなるおそれがある。

【0030】この亜鉛含有水酸化インジウムめっき層に含有される亜鉛の量としては、インジウムよりも少なければよいが、亜鉛が多すぎると、後述する無電解めっき被膜の形成に用いる無電解めっき液中の錯化剤等によって亜鉛が侵食され、形成された無電解めっき被膜の密着性が悪くなるおそれがある。亜鉛含有水酸化インジウムめっき層中のインジウム及び亜鉛の量は、原子吸光法などで測定することができる。

10

【0031】亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を形成する方法としては、スパッタリング法等の乾式めっき法も採用できるが、経済性、生産性及び被膜の密着性の面から湿式めっき法、特に無電解めっき法、更に好ましくは浸漬無電解めっき法を採用することが好ましい。なお、乾式めっき法を用いる場合は、上述の触媒層の形成を行わなくてもよい。

20

【0032】無電解めっき法で形成する場合、既に述べた方法によって被めっき物上に触媒層を形成した後、硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液を用いて処理すればよい。

30

【0033】ここで、硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液としては、これらの各成分を含むものであれば特に限定されるものではないが、亜鉛イオンを0.001~5mol/L、特に0.05~0.5mol/L、インジウムイオンを0.00001~0.1mol/L、特に0.0001~0.01mol/L、ジメチルアミンボラン等のアミンボランコンプレックスを0.0001~1mol/L、特に0.001~0.1mol/L含有する、pH2~7、特に3~6の処理液を好適に用いることができる。この場合、硝酸イオン濃度は、0.001~5mol/L、特に0.01~1mol/Lとなる。

40

【0034】上記亜鉛イオンやインジウムイオンを供給するものとしては、これらの硝酸塩や硫酸塩等、制限はないが、亜鉛イオンやインジウムイオンを硫酸塩などで添加する場合、硝酸カリウムや硝酸ナトリウムなどで硝酸イオンを上記範囲となるように調整する。

【0035】ここで、上記プレ処理液中の亜鉛イオン濃度が0.001mol/Lよりも低い場合、及びインジウムイオン濃度が0.1mol/Lよりも高い場合には、形成される下地処理層に亜鉛が共析しないおそれがあり、無電解めっき被膜の密着性が悪くなるおそれがある。また、インジウムイオン濃度が0.00001mol/Lよりも低いと、下地処理層中にインジウムの共析が十分とならず、無電解めっき被膜の密着性が悪くなるおそれがある。

50

【0036】そして、該処理液中に、上記被めっき物を

50～90℃、特に60～85℃で、1分以上、特に10分以上浸漬して処理を行えばよい。処理時間の上限は特に限定されないが、通常90分以下、特に60分以下である。

【0037】なお、上記無電解めっき法で形成した亜鉛含有水酸化インジウムめっき層は、厚さは特に制限はなく、通常、厚さ0.01～1μm、特に0.1～0.5μmであり、例えば、厚さ0.2μm程度とすることができる。また、上記亜鉛含有水酸化インジウムめっきにおいて、インジウムや亜鉛が被膜として析出しているのか、結晶粒子が密集した結果としての被膜様として析出しているのか、あるいは他の状態での析出なのかは不明であるが、図1に示すように、被めっき物上の無電解めっき被膜を形成する部分を実質的に覆っていればよく、また断面としても実質的に層状と確認できればよい。

【0038】更に、本発明の亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を形成した後、大気中又は窒素雰囲気下、200～400℃で5～30分間加熱処理してもよい。この加熱処理を行った場合、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層中の水酸化インジウムは、一部又は全部が酸化インジウムに変化するが、当該亜鉛含有水酸化インジウムめっき層に加熱処理を行った無電解めっき用下地処理層も、亜鉛含有水酸化インジウム層と同様に密着性に優れた無電解めっき被膜を形成することができる。

【0039】上記硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液で処理され、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層（無電解めっき用下地処理層）が形成された被めっき物は、水溶性金属塩を含有する処理液で処理する。この場合、この処理液としては、無電解めっき膜を形成可能な触媒金属層を形成できる金属の塩を含む処理液であれば、特に限定されるものではなく、コロイドタイプのものも使用できる。

【0040】具体的な水溶性金属塩としては、塩化パラジウム等の水溶性Pd塩、塩化銀等の水溶性Ag塩、硝酸銅等の水溶性Cu塩、塩化白金酸等の水溶性Pt塩等が挙げられ、中でも水溶性Pd塩を好適に用いることができる。

【0041】上記処理液中の水溶性金属塩の濃度は、0.01～1g/L、特に0.05～0.5g/Lであることが好ましく、この場合、水溶液のpHは1～5、特に2～4であることが好ましい。

【0042】この処理液への浸漬工程は、上述のプレ処理液で処理した被めっき物を、室温～80℃、特に25～60℃に調整した水溶性金属塩を含有する処理液に、15秒～5分、特に15秒～1分浸漬すればよい。なお、この処理液での処理法は上記浸漬法以外でもよく、スプレー法、塗布法が採用できる。

【0043】前述のようにしてプレ処理液での処理後に触媒金属層を形成した被めっき物に、無電解めっきを施

すこととなるが、この場合の条件は特に限定されるものではなく、通常行われるめっき条件を用いることができる。また、めっき金属も特に限定されるものではなく、例えば、無電解Cu被膜、無電解Ni-P被膜、無電解Ni-B被膜、無電解Ag被膜、無電解Au被膜、無電解Co被膜、各種無電解合金被膜、共析被膜等を適宜選択して使用することができる。

【0044】一例を挙げると、無電解Cuめっき被膜を形成する場合、硫酸銅等の水溶性銅塩0.01～0.5mol/L、特に0.03～0.1mol/L、ホルムアルデヒド等の還元剤0.1～1mol/L、特に0.3～0.8mol/L、EDTA等の錯化剤0.01～1mol/L、特に0.05～0.5mol/Lを含有し、pH9～14、特に10～13に調整した溶液に、30～70℃で5～60分浸漬する方法を採用することができる。

【0045】更に、無電解めっき被膜上に、更に電気めっきを施すこともでき、この場合も、基材と無電解めっき層との密着性を良好に保つことができる。

【0046】この場合、電気めっきを行う条件としては、硫酸銅等の水溶性銅塩0.1～0.5mol/L、特に0.2～0.4mol/L、硫酸等の酸1.5～3mol/Lを含有し、pH0.1～2の溶液に浸漬し、20～30℃、陰極電流密度1～4A/dm²、特に2～3A/dm²で5～60分電解する方法を採用することができる。

【0047】上述のように処理して被めっき物上に形成された無電解めっき被膜は、密着性に優れている。また、レジストでマスキングしたり、触媒層を感光パターンニングするなどして、被めっき物の表面の一部に無電解めっき被膜を形成する場合にも、無電解めっき被膜と被めっき物との密着性は優れている。そのため、本発明のめっき処理品は、めっき被膜の剥離が可及的に防止され、無電解めっき被膜によって各種機能を付与しためっき製品や部品、あるいはその材料として有効に用いることができる。例えば、プラスチック上へ金めっき等の貴金属めっきを行う装飾めっき製品又はその材料、銅めっき配線が施されたガラス基板や銅めっき配線が施されたプリント基板などの電子部品又はその材料などに有効に用いることができる。

【0048】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔1〕触媒付与

〔実施例1～3、比較例1～3〕被めっき物としてソーダライムガラスを用い、下記の工程で触媒を付与した被めっき物に被膜形成を行った。

i. 脱脂・表面調整

下記表面調整剤溶液に50℃で5分間浸漬処理した。

アサヒクリーナーC-4000（上村工業（株）製）

50 g/L

i i. 水洗

25℃, 15秒間

i i i. センシタイジング

下記のセンシタイジング溶液に20℃で1分間浸漬した。

塩化錫 15 g/L

塩酸 45 mL/L

pH 1.5

i v. 水洗

25℃, 15秒間

v. 触媒付与

下記のパラジウム活性化溶液に20℃で1分間浸漬した。

塩化パラジウム 0.15 g/L

塩酸 0.15 mL/L

pH 2.8

v i. 水洗

25℃, 15秒間

なお、実施例3では、上記i i i～v iの操作を2回繰り返した。また、比較例1では、触媒付与の前に、フッ酸によるエッチング処理を行った。

【0049】【実施例4～6】被めっき物としてソーダライムガラスを用い、下記の工程で触媒を付与した被めっき物に被膜形成を行った。

i. 脱脂・表面調整

下記表面調整剤溶液に50℃で5分間浸漬処理した。

アサヒクリーナーC-4000（上村工業（株）製）

50 g/L

i i. 水洗

25℃, 15秒間

i i i. センシタイジング

下記のセンシタイジング溶液に20℃で1分間浸漬した。

*

	硝酸亜鉛	硝酸インジウム	DMAB	溶液pH
実施例1	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
実施例2	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
実施例3	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
実施例4	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
実施例5	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
実施例6	0.2M	0.001M	0.01M	3.5
比較例2	0.2M	—	0.01M	3.5
比較例3	—	0.001M	0.01M	3.5

M: mol/L

【0053】[3] Pd吸着

【実施例1～6、比較例2, 3】上述のようにプレ処理を行った被めっき物を、塩化パラジウム0.15 g/L、塩酸0.15 mL/L、pH 3.0の処理液（水溶液）に、25℃で30秒間浸漬し、Pd吸着を行った。

*塩化錫 15 g/L

塩酸 45 mL/L

pH 1.5

i v. 水洗

25℃, 15秒間

v. 触媒付与①

下記の銀活性化溶液に20℃で1分間浸漬した。

硝酸銀 0.96 g/L

pH 7.0

10 v i. 水洗

25℃, 15秒間

v i i. 触媒付与②

下記のパラジウム活性化溶液に20℃で1分間浸漬した。

塩化パラジウム 0.15 g/L

塩酸 0.15 mL/L

pH 2.8

v i i i. 水洗

25℃, 15秒間

20 上記i i i～v i i iの操作を2回繰り返した。

【0050】[2] プレ処理

【実施例1～6、比較例2, 3】上述のように触媒付与を行った被めっき物を、表1に示されるプレ処理液（水溶液）に80℃で20分間浸漬した。なお、比較例1では、プレ処理を行わなかった。また、実施例6では、プレ処理後、大気中300℃で10分間加熱処理を行った。

【0051】実施例1～6及び比較例2, 3の無電解めっき用下地処理層をX線回折、原子吸光で測定した結果を併せて表2に示す。また、図1に実施例1に係る下地処理層のSEM写真、図2に比較例2に係る下地処理層のSEM写真を示す。

【0052】

【表1】

なお、比較例1では、このPd吸着処理は行わなかった。

【0054】[4] 無電解めっき

【実施例1～6、比較例1～3】下記組成のCuめっき溶液に60℃で20分間浸漬し、無電解Cuめっきを行

った。

めっき溶液組成：

硫酸銅 0.06mol/L

EDTA 0.12mol/L

HCHO 0.5mol/L

pH 12.5

【0055】 [5] 電気めっき、加熱処理

【実施例2～4】 実施例2～4について、上述のように無電解Cuめっき被膜が形成された被めっき物を、スルカップAC-90（上村工業（株）製）に浸漬し、25℃、2A/dm²、50分の条件で電気Cuめっきを施した後、250℃で30分間加熱処理を行った。

*

	密着性	無電解めっき用下地処理層	無電解めっき用下地処理層中の亜鉛比率(at%)
実施例1	○	水酸化インジウムめっき層	3
実施例2	○	水酸化インジウムめっき層	3
実施例3	○	水酸化インジウムめっき層	3
実施例4	○	水酸化インジウムめっき層	3
実施例5	○	水酸化インジウムめっき層	3
実施例6	○	酸化インジウムめっき層	3
比較例1	×	—	—
比較例2	×	水酸化亜鉛めっき層	20(In元素は0)
比較例3	×	水酸化インジウムめっき層	0

【0059】 表2に示されるように、実施例1～6の無電解めっき用下地処理層は、亜鉛含有水酸化インジウムめっき層、又は熱処理により水酸化インジウムが酸化インジウムに変化した亜鉛含有酸化インジウムめっき層であるため、その上に形成された無電解Cu被膜は、被めっき物との密着性に優れていることがわかる。また、無電解Cuめっき被膜表面上に電気めっき被膜を形成した場合においても、被膜と被めっき物との密着性を維持できていることがわかる。

【0060】 一方、比較例1では、予め被めっき物にエッチング処理を行っているが、プレ処理を行わず無電解めっき用下地処理層を形成していないため、各実施例と比べ密着性が悪化していることがわかる。また、比較例2においては、無電解めっき用下地処理層である水酸化インジウムめっき層でないため、また、比較例3においては、無電解めっき用下地処理層である水酸化インジウムめっき層中に亜鉛が含有されていないため、各実施例よりも密着性が劣ることがわかる。

【0061】

*【0056】 上記各実施例及び比較例で得られた無電解めっき被膜について、被めっき物と被膜との密着性について評価した。結果を表2に示す。

【0057】 なお、密着性評価は、2mm間隔に碁盤目状にクロスカットした後、3M社製スコッチテープを用いて引き剥がしテストを実施し、被膜の剥離の有無を目視で確認した。

○：被膜の剥離は観察されなかった。

×

【0058】

【表2】

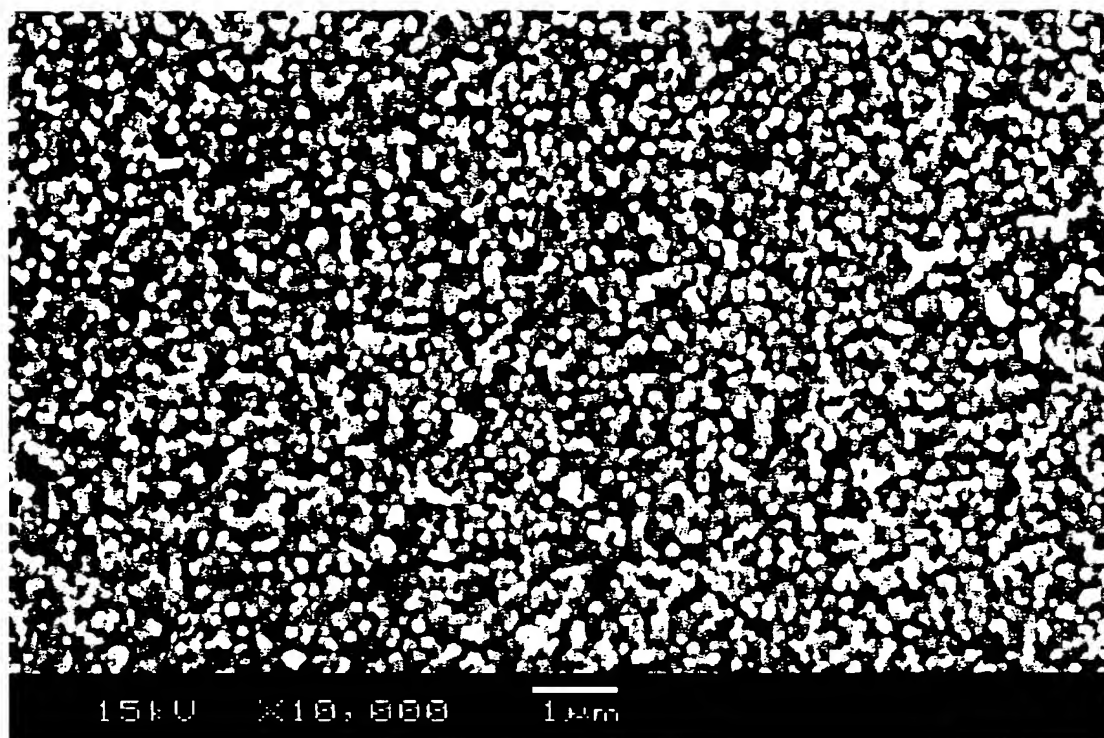
【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、触媒層が形成された被めっき物上に硝酸イオン、亜鉛イオン、インジウムイオン及びアミンボランコンプレックスを含有するプレ処理液で処理して無電解めっき用下地処理層として亜鉛含有水酸化インジウムめっき層を形成した後に、無電解めっきを行い被膜を形成しているため、予め被めっき物にエッチング処理を行わなくとも、被めっき物との密着性に優れた被膜を形成できる。また、被めっき物との密着性が優れた無電解めっき被膜（層）が形成できるため、本発明によって得られるめっき処理品は、めっき被膜の剥離を可及的に防止でき、各種めっき製品やその材料として有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

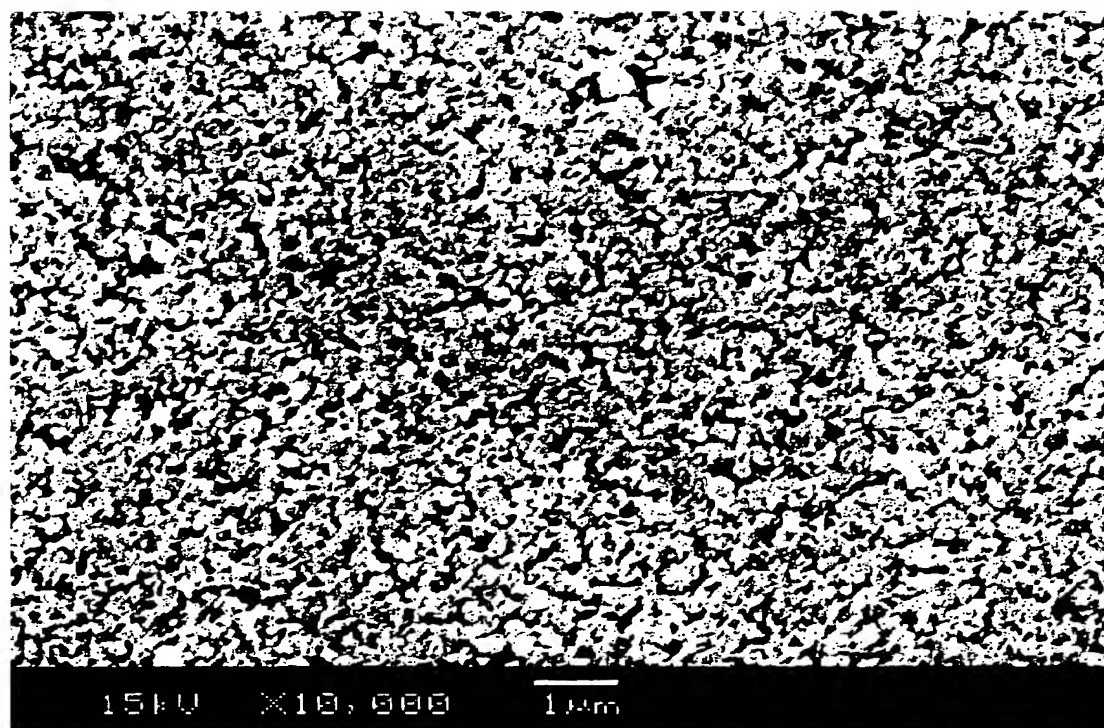
【図1】 実施例1における下地処理層の電子顕微鏡写真である。

【図2】 比較例2における下地処理層の電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA03 AA04 AA05 AA11
BA01 BA03 BA08 BA10 BA14
BA31 BA33 BA36 CA03 CA06
CA07 CA13 DA03 DB06 EA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.